Weitere Versuche über die Umkehrung der Doppelbrechung leimgebender Gewebe durch Reagentien

Victor v. Ebner,

M. k. Akad.

In der Abhandlung »Über eine optische Reaction der Bindesubstanzen auf Phenole«[1] wurde festgestellt, dass leimgebendes Bindegewebe, Knorpel, entkalkte Knochen und Zähne, das Gewebe der Hornhaut des Auges, die Linsenkapsel, elastisches Gewebe, Chitin und Spongin, ferner in Alkohol gewonnener thierischer Schleim durch Einwirkung von Benzophenol eine Umkehrung der Doppelbrechung erfahren, indem die natürliche positive Doppelbrechung in eine negative, beziehungsweise die natürliche negative Doppelbrechung (Linsenkapsel, Chitinhäute) in eine positive umgewandelt wird, während Muskeln, Horngewebe, Seide, ferner Cellulose, Holz, Kork und Amylum die Erscheinung nicht zeigen. Es wurde ferner festgestellt, dass auch andere Phenole und Phenolderivate, ähnlich wie Benzophenol, wirken, dass dagegen unorganische, sowie aliphatische Verbindungen diese Wirkung nicht haben. Aber auch unter den aromatischen Verbindungen ergaben viele keine oder eine nur schwache Wirkung, ja es zeigte sich, dass selbst isomere Verbindungen von phenolischem Charakter, wie die drei Oxybenzoësäuren und die drei Dioxybenzole sehr verschiedene Resultate ergeben.

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. CIII. Abth. III, Juni 1894, S. 162.

Um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, was in den wirksamen Verbindungen für den Erfolg wesentlich ist, können nur ausgedehnte Versuche mit zahlreichen, wo möglich chemisch reinen Substanzen, von Nutzen sein. Es schien daher wünschenswerth, noch weitere Versuche anzustellen. Zu solchen Massenversuchen wurden schon früher ausschliesslich Längsschnitte der compacten Substanz entkalkter Röhrenknochen verwendet, weil die Beschränkung auf Ein Probeobject wegen Zeitersparung geboten war und einige Proben gezeigt hatten, dass ein Reagens, welches auf eines der genannten Gewebe in dem bezeichneten Sinne einwirkt, dieselbe Wirkung auch auf die übrigen ausübt. Knochenschnitte sind ein bequem in beliebiger Menge herstellbares Object und bieten insbesondere noch den Vortheil, dass viele Reagentien, welche starke Quellung bewirken, in geringerem Masse entkalkte Knochen, als Bindegewebe z. B. Sehnen angreifen. Bei den folgenden Versuchen mit chemisch reinen Reagentien, welche mir von Fachmännern freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, kamen ausschliesslich Längsschnitte von entkalkten Röhrenknochen als Probeobjecte zur Verwendung, welche in Alkohol aufbewahrt wurden.

Herr Dr. C. Pomeranz hatte die Güte mir folgende Verbindungen der aromatischen Reihe zu Versuchen zu übergeben.

1. Amidobenzol. Früher machte ich Versuche mit Anilinöl, das schon lange Zeit im Laboratorium gestanden und sich stark gebräunt hatte, welche zwar ein Herabgehen der positiven Doppelbrechung bis auf Null, aber keine deutliche negative Doppelbrechung ergaben. Mit dem chemisch reinen Amidobenzol erhielt ich aber starke negative Doppelbrechung, und zwar sowohl mit der frisch bereiteten farblosen Flüssigkeit, als nach monatelangem Stehen und nachfolgender Bräunung derselben. Ein später bezogenes Anilinöl von Grübler in Leipzig zeigte denselben Erfolg. Diese Reaction ist von Interesse, weil ich früher keine sauerstofffreie Benzolverbindung gefunden hatte, welche starke negative Doppelbrechung hervorruft.

2. Eugenol. Mit schwerem Nelkenöle hatte ich überhaupt zuerst die Umkehrung der Doppelbrechung beobachtet. Es war zu erwarten, dass reines Eugenol ähnlich wirken werde, was sich in der That bestätigte.

3. Carvacrol. Mit Origanumöl, welches als wesentlichen Bestandtheil Carvacrol enthält, konnte ich keine Umkehr, ja nicht einmal eine bedeutende Schwächung der normalen Doppelbrechung erzielen. Das reine Carvacrol bringt aber starke negative Doppelbrechung hervor, wobei jedoch mässige Quellung des Gewebes sich einstellt. Die Reaction ist noch dadurch von Interesse, dass das dem Carvacrol isomere Thymol selbst in concentrirter, alkoholischer Lösung unwirksam ist.

4. Salicylaldehyd. Nachdem Bittermandelöl und Zimmtöl sich als sehr wirksam erwiesen hatten, war zu erwarten, dass auch beim Salicylaldehyd dasselbe der Fall sein werde. Es stellte sich heraus, dass Salicylaldehyd zu den am stärksten wirksamen Substanzen gehört und eine negative Doppelbrechung bewirkt, die, wie bei Anwendung von Benzophenol und Resorcin, bedeutend stärker ist als die ursprüngliche, entgegengesetzte, positive. Dabei tritt keine Quellung des Gewebes ein, welche bei Anwendung concentrirter Lösungen der letztgenannten Reagentien sehr bedeutend ist. Die Eigenschaft, keine Quellung zu bewirken, theilt der Salicylaldehyd mit dem Eugenol; aber die negative Doppelbrechung, welche Eugenol hervorruft, ist merklich schwächer.

5. Orthokresol. Früher wurde nur Metakresol versucht; es war mit Rücksicht auf die Erfahrungen mit anderen isomeren Verbindungen nicht vorauszusagen, ob Orthokresol gleich wirken werde wie Metakresol. Es stellte sich aber heraus, dass Orthokresol ganz ähnlich wie Metakresol starke negative Doppelbrechung bei gleichzeitiger merklicher Quellung des Gewebes hervorruft.

Herr Prof. Griesbach in Mülhausen hatte die Freundlichkeit, mir reines krystallisirtes Guajakol zu übersenden.

6. Guajakol in concentrirter alkoholischer Lösung bewirkt deutliche Umkehrung der Doppelbrechung; doch wird die negative Doppelbrechung nicht so stark wie bei Verwendung des unreinen flüssigen Guajakols, das ich früher versucht hatte.

Herr Prof. S. Zeisel hatte die Güte, mir eine Reihe aliphatischer Verbindungen zur Verfügung zu stellen, welche er mit Rücksicht auf die Frage ausgewählt hatte, ob in der That —

wie es nach den bisherigen Versuchen den Anschein hatte — nur aromatische Verbindungen die Eigenschaft haben, die Doppelbrechung der Bindesubstanzen umzukehren. Die Zahl der aliphatischen Verbindungen, welche ich früher versucht hatte, war eine verhältnissmässig geringe, und namentlich fehlten darunter solche, welche vermöge ihrer Constitution in gewissem Sinne mit den wirksam befundenen aromatischen Verbindungen vergleichbar waren. Es war daher von besonderem Interesse, die folgenden Verbindungen zu untersuchen, obwohl sich ergab, dass dieselben sämmtlich unwirksam sind und höchstens die normale Doppelbrechung etwas vermindern, was auch bei unorganischen Verbindungen, z. B. Natriumchlorid, vorkommt.

1. Crotonaldehyd schwächt etwas die Doppelbrechung. Die versuchten Aldehyde der Phenolreihe: Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimmtaldehyd rufen sämmtlich starke negative Doppelbrechung hervor. Von Aldehyden der aliphatischen Reihe waren früher nur Formaldehyd, und zwar nur in circa 40procentiger, unreiner Lösung als sogenanntes Formalin von Schering und ferner zwei Zuckerarten (Rohrzucker und Traubenzucker) versucht worden. Es war daher wohl möglich, dass andere Aldehyde wirksam sind.

Crotonaldehyd kann als Zimmtaldehyd betrachtet werden, in welchem das Radical Phenyl durch Methyl ersetzt ist. Die Unwirksamkeit des Crotonaldehyds und der drei folgenden Aldehyde bestätigt die Vermuthung, dass in den wirksamen Aldehyden das Phenyl wesentlich ist.

2. Citronellaldehyd. Kaum merkliche Schwächung der Doppelbrechung.

3. Propyonaldehyd. Ebenso.

4. Isovaleraldehyd. Ebenso.

5. Acetessigsäureäthylester. Ebenso.

In der früheren Versuchsreihe waren keine zusammengesetzten Ester versucht worden; es war daher möglich, dass solche wirksam sein könnten. Acetessigsäureäthylester wurde von Prof. Zeisel wegen seiner in mancher Beziehung phenolähnlichen Eigenschaften zum Versuche ausgewählt.

6. Geraniol. Dasselbe Mass der Doppelbrechung wie in Alkohol. Das Geraniol diente als Probe einer doppeltungesättigten Verbindung von Alkoholcharakter.

7 Menthylvalerianat. Keine merkliche Wirkung.

8. Bornylacetat. Kaum merkliche Schwächung der Doppelbrechung. Dieses und das vorhergehende Präparat wurden als Beispiele von Verbindungen ausgewählt, in welchen cyklisch verbundene Kohlenstoffatome, aber in anderer Bindung als im Benzol — als hydrokyclische Systeme — angenommen werden.

Die mitgetheilten Versuche erweitern die früheren Erfahrungen wesentlich nach zwei Richtungen. Erstens wurde im reinen Amidobenzol eine sehr wirksame sauerstofffreie Phenylverbindung nachgewiesen, während in den früheren Versuchen nur Phenole, Phenolsäuren und Phenolaldehyde als stark wirksam sich ergeben hatten. Ferner ist durch die Versuche mit den von Prof. Zeisel ausgewählten Substanzen, nach dessen Ansicht, die bisherige Erfahrung, dass aliphatische Verbindungen keine Umkehrung der Doppelbrechung bewirken — gleichgiltig, ob sie kohlenstoffreich oder kohlenstoffarm, gesättigt oder ungesättigt sind — bestätigt, beziehungsweise erweitert. Die Gegenwart der für die Aldehyde charakteristischen Atomgruppe $-C{\diagup}^{H}{=}O$ oder des die Phenole charakterisirenden Complexes $-CH{=}COH-$ ändert an diesem Verhalten der aliphatischen Verbindungen nichts. Endlich haben sich auch hydrocyklische Verbindungen verschiedener Sättigungsgrade als unwirksam erwiesen.